Über Kondensationsprodukte aus Aldehyden und Dinitrilen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Martin Kleinstück
aus Zwätzen bei Jena.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Approbiert am 29. Juli 1905.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1905.

Meiner Mutter

in Verehrung und Dankbarkeit.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. Einleitung 1
2. Erster Teil: Diacetonitril und aliphatische Aldehyde . . 7
3. Zweiter Teil: Benzoacetodinitril und Aldehyde 31
4. Schluß 41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0082

Einleitung.

Ursprünglich von dem Gedanken geleitet, nach der Gleichung

$$C_2H_5CN + K = KCN + C_2H_5$$

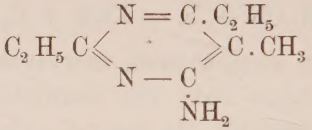
das Radikal Äthyl zu gewinnen, untersuchten Frankland und Kolbe im Jahre 1847 die Einwirkung metallischen Kaliums auf Cyanäthyl.[1]) Zu ihrer Überraschung erhielten sie neben Cyankalium eine Substanz von ausgeprägt basischem Charakter, die die gleiche Zusammensetzung wie Cyanäthyl zeigte. Aus der Analyse der Salze ergab sich für die neue Verbindung die empirische Formel $C_9H_{15}N_3$; es lag also ein trimolekulares Produkt vor. Um seine genetische Beziehung zum Cyanäthyl anzudeuten, nannten sie es Kyanäthin. Alle Bemühungen jedoch, den Chemismus der Reaktion durch ein anschauliches Formelbild wiederzugeben, waren erfolglos. Erst durch die umfangreichen Untersuchungen E. von Meyers ist es gelungen, die Polymerisationsvorgänge in befriedigender Weise zu erklären und die Konstitution der entstehenden Verbindungen festzustellen. Aus den Ergebnissen dieser Forschungen interessiert besonders die Tatsache, daß unter geeigneten Bedingungen aus Cyanäthyl und Natrium auch ein dimolekulares Cyanäthyl erhalten werden kann.

Die Bildung der verschieden polymeren Nitrile ist eine Funktion der Temperatur und der Konzentration, und zwar läßt sich diese Abhängigkeit kurz dahin präzisieren:

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 269.

Wirkt Natrium auf unverdünnte Nitrile, so bilden sich trimolekulare Cyanide, sogen. Kyanalkine; bei Mäßigung der Temperatur durch Zusatz indifferenter organischer Lösungsmittel (wie Benzol oder Äther) beschränkt sich die Polymerisation auf die dimolekularen Nitrile.

Für das Folgende kommen die trimolekularen Nitrile nicht mehr in Betracht. Erwähnt sei nur, daß sie als Derivate des Pyrimidins anzusprechen sind. So würde das anfangs skizzierte Kyanäthin von der rationellen Formel



als 2,4-Diäthyl-5-methyl-6-amidopyrimidin zu bezeichnen sein.

Die chemischen Prozesse, wie sie sich bei der Entstehung der dimolekularen Cyanide, der sogen. Dinitrile, abspielen, sind gelegentlich der Beschreibung des dimolekularen Cyanäthyls ausführlich von E. von Meyer dargelegt worden.[1]) Hier möge es genügen, durch eine Gruppe von Gleichungen ihre Bildungsweise zu veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad \left|\begin{array}{l} CH_3CN + Na = NaCN + CH_3; \\ CH_3CN + Na = CH_2CNNa + H; \\ CH_3 + H = CH_4; \end{array}\right.$$

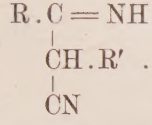
$$\text{II.}\quad CH_2CN.Na + CH_3CN = C_4H_5NaN_2;$$

$$\text{III.}\quad C_4H_5NaN_2 + H_2O = C_4H_6N_2 + NaOH.$$

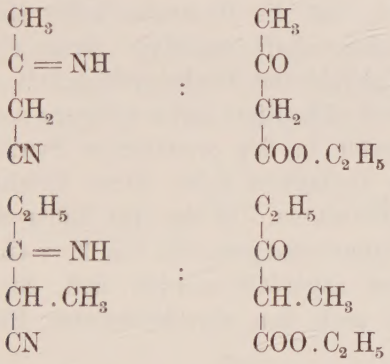
Erinnern schon diese Gleichungen unwillkürlich an die Bildung des Acetessigesters, so tritt die nahe Beziehung der Dinitrile zu den β-Ketonsäuren besonders in ihrer Konstitution zutage, da sie als deren Imidonitrile

[1]) J. pr. Chem. 38, 388 ff.

aufzufassen sind. Ihre allgemeine rationelle Formel ist folgende:

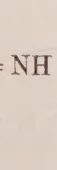


Das einfachste aliphatische Dinitril, das Diacetonitril, erhält man für $R = CH_3$ und $R_1 = H$. Rationell wäre es als Imidoacetylcyanmethyl zu bezeichnen und würde in der Reihe der β-Ketonsäuren bezw. Ketonsäureester sein Analogon im Acetessigester finden, während das Dipropionitril dem Propionylpropionsäureäthylester entspräche:

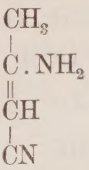


Das Studium des chemischen Verhaltens der Dinitrile hat dazu geführt, ihnen zwei desmotrope Strukturformeln zuzuschreiben:

$C_4H_6N_2$ Diacetonitril

I. 

Imidoacetylcyanmethyl

II. 

β-Amidocrotonsäurenitril

Auch hier springt die Analogie mit dem Acetessigester in die Augen

I, CH_3 — CO — CH_2 — $COO.C_2H_5$

II. CH_3 — $C.OH$ ‖ CH — $COO.C_2H_5$

Aus der nahen Beziehung der Dinitrile zum Acetessigester erklärt sich auch ihre große Reaktionsfähigkeit, die einmal durch die Gegenwart der Imidogruppe bedingt ist, zum andern aber speziell für die Dinitrile der Struktur R.C (NH) CH_2 CN ihren Ausdruck in der allgemein gültigen Tatsache findet, daß die H-Atome einer Methylengruppe durch die Nachbarschaft negativer Reste eine besonders große Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit erhalten.

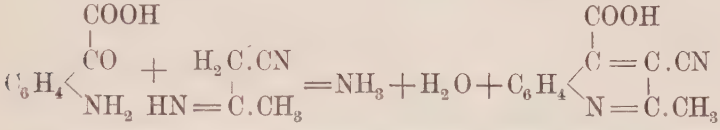
Die äußerst vielseitige und fruchtbare Anwendung, die der Acetessigester in der organischen Synthese gefunden hat, legt den Gedanken nahe, diese Erfahrung auf die Dinitrile zu übertragen. In der Tat haben denn auch die zahlreichen Untersuchungen, die von E. von Meyer und seinen Schülern angestellt worden sind, zur Genüge ihre Brauchbarkeit nach den verschiedensten Richtungen hin erwiesen.

Hier sei nur auf eine Abhandlung näher eingegangen, weil sie besonders deutlich zeigt, wie bei Synthesen der Acetessigester geradezu durch die Dinitrile vertreten werden kann. Pfitzinger[1]) gelangte bekanntlich durch Kondensation des Acetessigesters mit Isatinsäure zur Chinaldindicarbonsäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH_2\end{cases}COOH + \begin{matrix}H_2C.COOH\\OC.CH_3\end{matrix} = 2\,H_2O + C_6H_4\begin{cases}C=C.COOH\\N=C.CH_3\end{cases}COOH$$

[1]) J. pr. Ch. 56, 316.

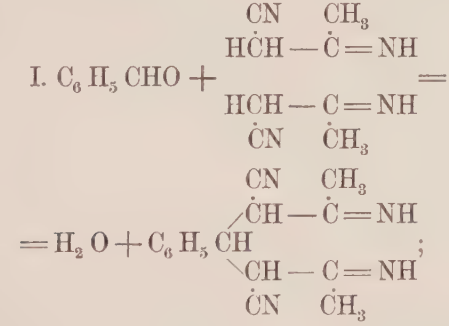
Analog erhielt von Walther,[1]) als er den Acetessigester durch Diacetonitril ersetzte, α-Methyl-β-cyancinchoninsäure:

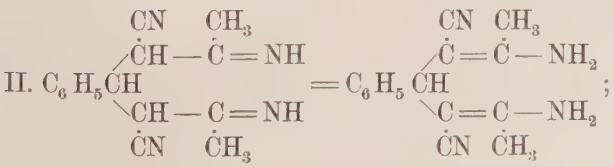


Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an eine Untersuchung Mohrs über die Einwirkung von Diacetonitril auf aromatische Aldehyde an. Nach E. von Meyer[2]) reagiert Diacetonitril mit Benzaldehyd in eisessig-salzsaurer Lösung nach der Gleichung:

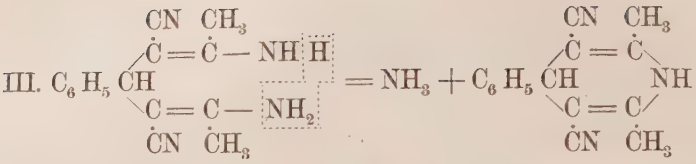
$$C_6H_5CHO + 2\,C_4H_6N_2 = H_2O + NH_3 + C_{15}H_{13}N_3.$$

Der Mechanismus der Reaktion wurde von Mohr näher studiert[3]) und analog der Pyridinsynthese von Hantzsch in folgender Weise formuliert:





[1]) J. pr. Ch. 67, 504.
[2]) J. pr. Ch. 52, 101.
[3]) J. pr. Ch. 56, 124.



Diacetonitril kondensiert sich in neutraler Lösung mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzylidendiimidoacetessigsäurenitril; dieser Körper spaltet unter Annahme der tautomeren Reaktionsform als eines Benzylidendiamidokrotonsäurenitrils unter dem Einflusse saurer Kondensationsmittel ein Molekül Ammoniak ab, indem er unter Ringschließung in ein Dihydropyridinderivat übergeht.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist

1. das Verhalten des Diacetonitrils aliphatischen Aldehyden gegenüber zu ermitteln und
2. festzustellen, ob sich auch aus Benzoacetodinitril und Aldehyden analoge Kondensationsprodukte gewinnen lassen, zumal E. von Meyer gefunden hatte, daß Benzoacetodinitril mit Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen anders reagiert als Diacetonitril.[1])

[1]) J. pr. Ch. 52, 107.

Erster Teil.

Diacetonitril und aliphatische Aldehyde.

Diacetonitril und Formaldehyd.

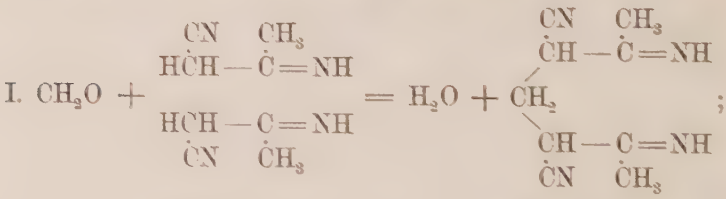
Bekanntlich ist der Formaldehyd ein treffendes Beispiel für die Erscheinung, daß das erste Glied einer homologen Reihe besondere Eigenschaften aufweist, die von den der Reihe eigentümlichen abweichen. Es sei nur daran erinnert, daß er mit Ammoniak nicht zu einer additionellen Verbindung zusammentritt und mit Kalilauge nicht verharzt, sondern wie die aromatischen Aldehyde in Alkohol und Säure zerfällt. Es war daher besonders interessant, sein Verhalten gegenüber Diacetonitril zu untersuchen.

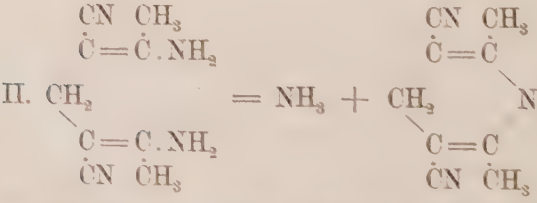
Diacetonitril kondensiert sich schon in Eisessiglösung mit Formaldehyd zu einem Körper von der Formel $C_9 H_9 N_3$. 4 g Diacetonitril werden in Eisessig gelöst; die Lösung versetzt man mit 3 g 40%igem Formaldehyd. Sofort macht sich unter starker Wärmeentwicklung eine Reaktion bemerkbar. Da durch die starke Reaktionswärme, die oft sogar Sieden des Eisessigs veranlaßt, stets ein Teil des Formaldehyds verdampft, ohne an der Reaktion teilzunehmen, so wendet man zweckmäßig etwas mehr an, als der theoretischen Menge entspricht, worauf bei den oben angegebenen Verhältnissen von 4 g Diacetonitril auf 3 g Formaldehyd Rücksicht genommen ist.

Die Lösung bleibt anfangs klar, scheidet aber bald — besonders beim Reiben mit einem Glasstabe — einen beträchtlichen Niederschlag aus. Zur Entfernung des ge-

bildeten Ammoniumacetates wird er wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt das Produkt bei 220°. Gleichwohl stellt es, selbst nach mehrfachem Umkrystallisieren, keinen vollkommen einheitlichen Körper dar. Dieses Verhalten zeigt aber nur, daß auch hier zunächst die Bildung eines Zwischenproduktes anzunehmen ist, das, entsprechend dem Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd und Diacetonitril, als Methylendiimidoacetessigsäurenitril zu bezeichnen wäre. Diese Vermutung findet ihre Bestätigung durch Analysen, die stets Werte gaben, welche auf ein Gemisch der Körper $C_9H_9N_3$ und $C_9H_{12}N_4$ hinwiesen.

Um einen einheitlichen Körper zu erhalten, erhitzt man das Gemisch kurze Zeit mit mäßig konzentrierter Salzsäure oder behandelt es wiederholt mit Äther, in dem das Endprodukt vollkommen unlöslich ist. Nochmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper jetzt bei 222° und erweist sich als analysenrein. Die Analysenwerte führen auf die Formel $C_9H_9N_3$. Mithin läßt sich der Reaktionsverlauf, wie folgt, formulieren:





Der entstandene Körper ist also als α,α'-Dimethyl-β,β'-dicyandihydropyridin zu bezeichnen.

Analyse.

1. 0,1534 g Substanz gaben 33,9 ccm N bei 15° und 753 mm.
2. 0,1810 g Substanz gaben 0,4498 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.
3. 0,1895 g Substanz gaben 0,4688 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

$C_9H_9N_3 = 159$

		C %	H %	N %
Berechnet:		67,92	5,66	26,10
Gefunden:	1.	—	—	25,95
	2.	67,78	5,95	—
	3.	67,50	6,01	—

Aus Methylalkohol krystallisiert der Körper in kleinen, wohl ausgebildeten rechteckigen Täfelchen von schwach hellgelber Färbung. Er ist leicht löslich in Äthylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Von Salzsäure wird er auch in der Wärme nur schwer gelöst. In diesem Verhalten gleicht er ganz dem Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester, dem gleichfalls basische Eigenschaften vollkommen abgehen. Hantzsch[1]) hat jedoch gezeigt, daß er durch gemäßigte Oxydation in eine um zwei H-Atome ärmere Verbindung übergeführt werden kann, die entschieden basischen Charakter und im Gegensatz zum Dihydroprodukte alle Eigenschaften besitzt, die den echten Pyridinderivaten eigentümlich sind. Diese Tatsachen wurden auch in den vorliegenden Fällen vollkommen bestätigt.

Dimethyl-β,β'-dicyanpyridin = β,β'-Dicyanlutidin.

Dihydrodimethyldicyanpyridin wird in einem Kölbchen mit etwa der 2—3fachen Gewichtsmenge Alkohol überschichtet; in das Gemisch wird salpetrige Säure eingeleitet. Von Zeit zu Zeit schüttelt man das Kölbchen um, da sich der Körper leicht zu Boden setzt. Ist die Lösung voll-

[1]) Ann. Chem. 215, 11.

kommen klar geworden, so unterbricht man die Gasentwicklung, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Dabei scheidet sich das Dicyanlutidin in prachtvollen, lanzettförmigen, schneeweißen Nadeln aus, die bei 112° schmelzen.

Analyse.

1. 0,0849 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 16° und 753 mm;
2. 0,2119 g Substanz gaben 0,5334 g CO_2 und 0,0901 g H_2O.

$C_9H_7N_3 = 157$

	C %	H %	N %
Berechnet:	68,79	4,46	26,75
Gefunden:	68,66	4,75	26,88

Der Körper hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_9H_9N_3 + O = C_9H_7N_3 + H_2O.$$

Das Dicyanlutidin löst sich spielend in kalter verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung der Base gibt mit Platinchlorid ein schön krystallisierendes Doppelsalz, das sich jedoch meistens erst nach Wochen ausscheidet; auch Zusatz von Alkohol und Äther vermag das Ausfallen nicht zu beschleunigen. Zum Zwecke der Analyse wird das Salz aus konzentrierter HCl umkrystallisiert.

Analyse.

0,4421 g Substanz gaben 0,1188 g Pt.

$(C_9H_7N_3)_2 H_2 PtCl_6$

	Pt %
Berechnet:	26,99
Gefunden:	26,87

Interessant ist es zu beobachten, wie der Verlust zweier H-Atome die physikalischen Eigenschaften des Dihydrodicyanlutidins verändert hat. Der Mindergehalt von zwei

Wasserstoffatomen bedingt hier eine Differenz der Schmelzpunkte von mehr als 100 Grad. Auf dieses merkwürdige Verhalten zwischen echten und zweifach hydrierten Pyridinen hat auch schon Hantzsch[1]) mehrfach hingewiesen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dihydrodicyanlutidin.

Dieser Versuch wurde unternommen, um das aus Diacetonitril und Formaldehyd entstehende Kondensationsprodukt noch näher als dihydriertes Pyridin zu charakterisieren.

Bekanntlich lassen Substanzen, die sonst auf Imidverbindungen zu reagieren vermögen, die Dihydropyridine unverändert. Diese Erfahrung wurde auch hier durch das Experiment bestätigt. Erhitzt man nämlich Dihydrodicyanlutidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (etwa 3 bis 4 Stunden) und dampft in der üblichen Weise die Lösung unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade ein, so schmilzt der restierende Körper, aus Alkohol umkrystallisiert, unverändert bei 222°.

Diacetonitril und Acetaldehyd.

Löst man Diacetonitril (2 Moleküle) in Eisessig, versetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd ($1^1/_2$ Mol.) und überläßt das Gemisch unter Zusatz konzentrierter Salzsäure (20—30 Tropfen) mehrere Tage sich selbst, so bemerkt man zwar schon nach kurzer Zeit eine Dunkelfärbung; schließlich hinterbleibt eine vollkommen schwarz gefärbte Flüssigkeit öliger Konsistenz, aus der sich ein handliches Produkt nicht isolieren läßt. Daher wurde die Kondensation mit Paraldehyd versucht.

Diacetonitril wird unter Erwärmen in Paraldehyd gelöst, und die Lösung warm mit Salzsäuregas gesättigt.

[1]) Ann. Ch. 215, 7, 11, 78.

Schon nach kurzer Zeit macht sich eine Trübung bemerkbar, die sich beim Erkalten des Gemisches zu einem Niederschlage verdichtet. Gewöhnlich hält der Paraldehyd nicht unbeträchtliche Mengen des gebildeten Körpers noch in Lösung. Deshalb versetzt man die Reaktionsflüssigkeit unter Umrühren nach und nach mit viel kaltem Wasser und fügt schließlich so viel Alkohol hinzu, daß der bei der Reaktion nicht umgesetzte Paraldehyd in Lösung geht. Man saugt dann scharf ab, wäscht zunächst mit verdünntem Alkohol, hierauf mit Wasser, um das gebildete Chlorammon vollkommen zu entfernen, und krystallisiert das Produkt aus verdünntem Alkohol um.

Bei Verarbeitung größerer Quantitäten (5 g Diacetonitril) empfiehlt es sich, das Dinitril in Alkohol zu lösen und dann den Paraldehyd zuzusetzen. Im übrigen verfährt man wie vorher.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in länglichen Nadeln, die meist in sternförmigen Aggregaten gruppiert sind und bei 179° schmelzen. Spielend löst er sich in Eisessig, sehr leicht in Chloroform und Aceton, nicht in Äther. Nach der Analyse liegt ein $\alpha,\alpha'\gamma$-Trimethyl-β,β'-dicyandihydropyridin vor. Mithin ist der Reaktionsverlauf folgender:

$$2\,C_4H_6N_2 + CH_3CHO = H_2O + NH_3 + C_{10}H_{11}N_3.$$

Analyse.

1. 0,1207 g Substanz gaben 26,0 ccm N bei 21° und 755 mm.
2. 0,1320 g Substanz gaben 0,3348 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

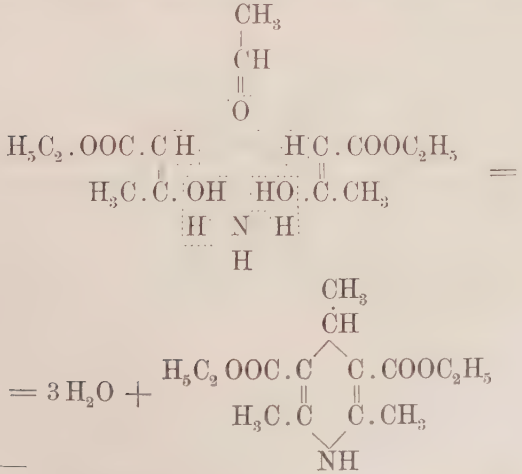
$C_{10}H_{11}N_3 = 173$

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	69,36	6,36	24,28
Gefunden:	69,18	6,54	24,34

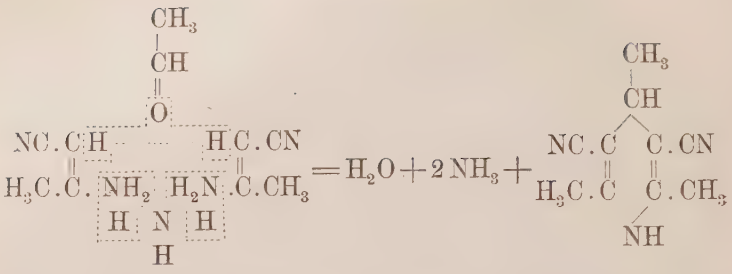
Diacetonitril und Aldehydammoniak.

Über diesen Gegenstand liegt zwar schon eine Untersuchung von Riedel[1]) vor; das entstehende Produkt ist jedoch so wenig charakterisiert und die dem Körper gegebene empirische Formel $C_4H_9N_2O$ schon nach dem Gesetz der „paaren Atomzahlen“ zu beanstanden.

Die Untersuchung wurde zunächst in der festen Hoffnung unternommen, auch hier zu einem Derivat des dihydrierten Pyridins zu gelangen. Diese Hoffnung war um so berechtigter, als die eingangs angedeutete Analogie zwischen Diacetonitril und Acetessigester hier besonders prägnant zum Ausdrucke kommen konnte. Es würde nämlich hier ein vollkommenes Analogon zur Pyridinsynthese von Hantzsch vorliegen, und das aus Diacetonitril und Aldehydammoniak entstehende Kondensationsprodukt müßte in chemischer Hinsicht zum Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester in allernächster Beziehung stehen. Das folgende Formelbild ist geeignet, diese Verhältnisse zu veranschaulichen, wobei es der Übersichtlichkeit wegen gestattet sei, Diacetonitril und Acetessigester in ihrer tautomeren Reaktionsform einzusetzen:



[1]) J. pr. Ch. 54, 553.



Die zweite Gleichung unterscheidet sich nur dadurch von der ersten, daß hier statt dreier Moleküle Wasser nur ein Molekül H_2O und zwei Moleküle Ammoniak abgespalten werden, und daß das Kondensationsprodukt statt der beiden Carboxäthylgruppen zwei Cyangruppen trägt. Der entstehende Körper aber wäre als $\alpha,\alpha'\gamma$-Trimethyl-β,β'-dicyandihydropyridin zu bezeichnen, müßte also mit dem oben aus Paraldehyd und Diacetonitril entstandenen identisch sein. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie sich weiter unten zeigen wird.

Die Darstellung des Produktes gleicht im großen und ganzen der des Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylesters. 4,1 g Diacetonitril werden unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3 g Aldehydammoniak in 20 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden erhitzt. Unter Umrühren fügt man dann so lange verdünnte Salzsäure zu, bis die ganze Flüssigkeit zu einem festen, dicken Brei erstarrt ist. Man saugt ab und wäscht mit Wasser; für weitere Umsetzungen ist der Körper vollkommen rein genug. Zum Zwecke der Analyse wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Analyse.

0,0832 g Substanz gaben 17,8 ccm N bei 24° und 752 mm.

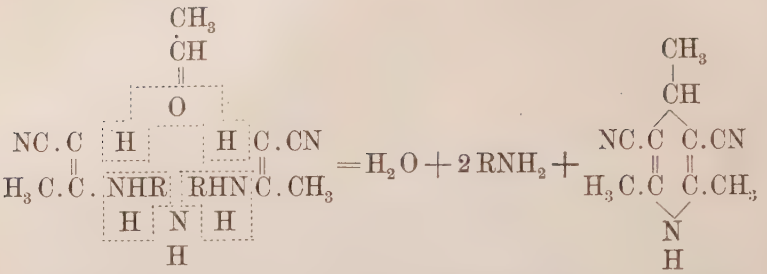
$C_{10}H_{11}N_3 = 173$

	C %	H %	N %
Berechnet:	69,36	6,36	24,28
Gefunden:	—	—	24,33

Analyse und Schmelzpunkt (179°) weisen also auf den erwarteten Körper hin. Ergänzend sei hier noch bemerkt, daß der Körper eine ausgezeichnete blaue Fluoreszenz besitzt, die jedoch erst nach wiederholter Krystallisation zum Vorscheine kommt. Auch in dieser Eigenschaft stimmt er mit dem Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester überein. Obwohl die große Analogie, die zwischen beiden Synthesen besteht, es sehr wahrscheinlich macht, daß die Kondensation von Diacetonitril mit Aldehydammoniak sich in der oben skizzierten Weise vollzieht, so ist doch noch durch das Experiment der Beweis zu erbringen.

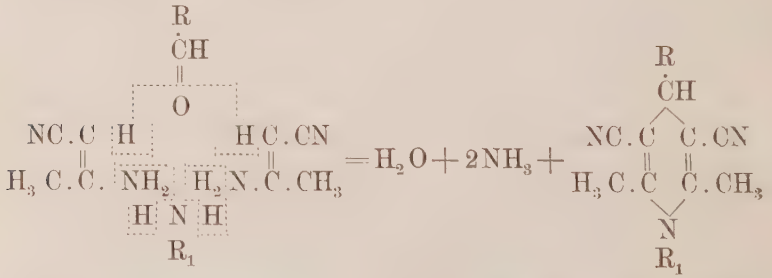
Es wäre z. B. denkbar, daß durch die Salzsäure das Aldehydammoniak zunächst in seine Komponenten zerlegt wird, von denen das Ammoniak als NH_4Cl gebunden wird, und daß der naszierende Acetaldehyd sich weiterhin mit zwei Molekülen Diacetonitril in derselben Weise kondensiert wie Paraldehyd; kurz, daß die Kondensation zwischen Diacetonitril und Aldehydammoniak so verliefe, als wenn Acetaldehyd nur allein angewendet worden wäre. Der Beweis hat sich also darauf zu erstrecken, zu zeigen, daß das im Aldehydammoniak befindliche Stickstoffatom tatsächlich auch als solches im Kondensationsprodukte wieder erscheint. An und für sich bieten sich zwei Möglichkeiten, diesen Beweis zu erbringen.

1. Es steht zu erwarten, daß N-substituierte Dinitrile von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} CH_3 . C = N . R \\ CH_2 . CN \end{matrix}$ in folgender Weise mit Aldehydammoniak reagieren:

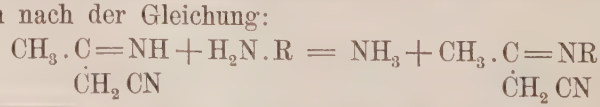


Es entstünde also hier derselbe Körper wie früher, während die beiden am Imid-Stickstoff des Diacetonitrils befindlichen Radikale als zwei Moleküle eines primären Amins abgelöst würden.

2. Ebenso könnte es möglich sein, ein substituiertes Aldehydammoniak zu verwenden. Vorausgesetzt nämlich, daß die Kondensation zwischen Diacetonitril und Aldehydammoniak in der oben angedeuteten, vollkommen symmetrischen Weise verliefe, so müßte ein H-Atom des Ammoniaks intakt geblieben sein, und man könnte demnach bei Verwendung eines substituierten Aldehydammoniaks folgenden Reaktionsverlauf vermuten:



Zu 1. N-substituierte Dinitrile entstehen unter geeigneten Bedingungen[1]) aus Diacetonitril und einem primären Amin nach der Gleichung:



[1]) Schumacher, Inaugural-Dissertation Dresden 1902.

Für den vorliegenden Fall wurde das N-Phenyldiacetonitril verwendet, das sehr leicht aus Diacetonitril und Anilin in verdünnter essigsaurer Lösung erhalten werden kann.

Der Verlauf der Reaktion war indessen ein ganz unerwarteter.

Werden zwei Moleküle N-Phenyldiacetonitril in Alkohol gelöst, etwas mehr als ein Molekül Aldehydammoniak in konzentrierter wässeriger Lösung hinzugegeben und das Gemisch unter Zusatz etwa des halben Volumens verdünnter Salzsäure längere Zeit am Steigrohre erhitzt, so bleibt die Lösung ohne wahrnehmbare Veränderung klar. Daß jedoch Anilin abgespalten wird, läßt sich leicht zeigen, wenn man eine Probe der Lösung mit Wasser verdünnt und einen Tropfen Chlorkalklösung hinzufügt; es tritt deutlich die charakteristische Blaufärbung ein. Eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N_3$ läßt sich jedoch aus der Lösung nicht isolieren. Durch Neutralisation mit Ammoniumkarbonat wird zwar ein gelblich gefärbtes Produkt gefällt, das beim Ausäthern vollkommen in den Äther übergeht; mithin kann ein Dihydropyridinderivat nicht vorliegen, denn diese sind sämtlich durch ihre Unlöslichkeit in Äther ausgezeichnet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein weißer Körper, der, nochmals aus Äther umkrystallisiert, bei 182° schmilzt. Jedenfalls ist er identisch mit einer Verbindung, der Beilstein[1]) folgende Formel zuschreibt:

$$C_6H_5.N = CH.CH_2.CH.CH_3NH.C_6H_5,$$

und die ein Kondensationsprodukt aus Aldol und Anilin vorstellt. Man wird daher nicht fehlgehen, den Reaktionsverlauf folgendermaßen zu erklären:

Durch die Salzsäure wird das Aldehydammoniak in seine Komponenten, das N-Phenyldiacetonitril nach der Gleichung zerlegt:

[1]) Beilstein II, 442.

$$CH_3 . C{=}N\,C_6H_5 \;+\; H_2O = CH_3 . CO \;+\; C_6H_5NH_2.$$
$$\quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; |$$
$$CH_2\,CN \qquad\quad CH_2\,CN$$

Während das Cyanaceton weiterhin in zwei Moleküle Essigsäure zerfällt, reagiert der Acetaldehyd, in statu nascendi eine Polymerisation zu Aldol erfahrend, mit zwei Molekülen naszierenden Anilins in folgender Weise:

$$CH_3\,CH\,OH\,.\,CH_2\,CH\,O$$
$$+\,C_6H_5\,.\,NH\,H \qquad +\,H_2\,N\,.\,C_6H_5$$
$$= 2\,H_2O + CH_3\,CH \begin{matrix} CH_2\,CH{=}N\,.\,C_6H_5 \\ NH\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Der Versuch führt, wie man auch die Versuchsbedingungen ändern mag, stets zu demselben Ergebnis.

Zu 2. Bei der experimentellen Durchführung dieses Beweises empfiehlt es sich, zunächst aus dem zur Verwendung kommenden Aldehyd und dem primären Amin ein Kondensationsprodukt darzustellen, entsprechend der Gleichung:

$$R\,.\,CHO + H_2N\,.\,R_1 = H_2O + RCH{=}N\,R_1.$$

Für die Wahl beider Körper ist natürlich Bedingung, daß das aus ihnen entstehende Kondensationsprodukt durch verdünnte Mineralsäuren auch wieder glatt in seine Komponenten gespalten werden kann. Die Verwendung eines derartigen Kondensationsproduktes bietet außerdem noch den Vorteil, daß Aldehyd und Amin auf Diacetonitril in statu nascendi einwirken können.

Ein Körper von den verlangten Eigenschaften ist das p-Nitrobenzylidenanilin, über dessen Darstellung O. Fischer[1]) berichtet hat.

Gleiche Teile Anilin und p-Nitrobenzaldehyd werden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Lösung durch

[1]) B. 14, 2525.

ausgeschiedenes Wasser trübt. Nach etwa halbstündigem Erwärmen läßt man erkalten, zieht überschüssiges Anilin mit kalter verdünnter Salzsäure aus und krystallisiert den Rückstand aus Äther um.

Die Kondensation mit Diacetonitril geschieht, wie folgt:

2 g Diacetonitril werden in 80%igem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 3 g p-Nitrobenzylidenanilin versetzt, worauf man das Gemisch auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung fügt man dann so lange konzentrierte Salzsäure tropfenweise hinzu, bis sich die Flüssigkeit deutlich trübt. Nach dem Erkalten, wobei sich ein reichlicher Niederschlag bildet, saugt man ab und wäscht mit Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper hellgelbe Nadeln. Auch im analysenreinen Zustande zeigt er keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 210° beginnt er sich dunkel zu färben und schmilzt unter Verkohlung unscharf zwischen 220 und 225°.

Das Filtrat gibt mit Chlorkalklösung nur eine sehr geringe Bläuung; dieses Verhalten deutet darauf hin, daß ein N-phenyliertes Pyridin vorliegt. Eine Stickstoffbestimmung brachte die Gewißheit, daß dem so sei.

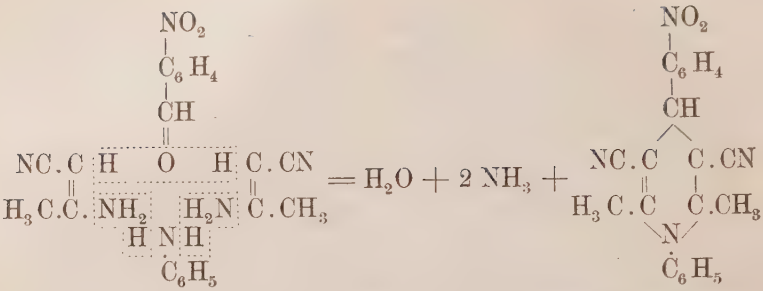
Analyse.

0,0836 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 18° und 728 mm.

$C_{21}H_{16}N_4O_2 = 355$

	C	H	N	O
	%	%	%	%
Berechnet:	70,99	4,51	15,73	8,77
Gefunden:	—	—	16,01	—

Die Bildung des Körpers veranschaulicht folgendes Formelbild:



Das Kondensationsprodukt ist als α,α'-Dimethyl-β,β'-dicyan-γ-p-nitrophenyl-n-phenyldihydropyridin zu bezeichnen.

Durch seine Bildungsweise ist also der Beweis erbracht, daß die Kondensation zwischen Diacetonitril und Aldehydammoniak vollkommen symmetrisch verläuft.

Verhalten des Dihydrodicyancollidins gegen Säuren und Alkalien.

Natronlauge läßt den Körper bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unverändert; verdünnte Salzsäure löst ihn selbst in der Wärme nur schwierig. Erhitzt man ihn mit etwa der sechsfachen Menge Kalilauge am Steigrohre, so setzt fast augenblicklich eine starke Ammoniakentwicklung ein, die sich durch Bläuung von Lackmus sowie durch den Geruch deutlich zu erkennen gibt. Da aus später zu erörternden Gründen die Annahme, daß hier die Cyangruppen verseift worden seien, nur sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat und überdies die Existenz einer Dihydrocollidindicarbonsäure schon von Hantzsch stark in Frage gestellt worden ist, so muß hier eine tiefere Spaltung des Moleküls eingetreten sein. Der Versuch wurde zunächst mit konzentrierter Salzsäure wiederholt.

Dihydrodicyancollidin wurde während 6 Stunden im Einschlußrohre auf 150° erhitzt. Die Röhre öffnete sich

unter starkem Drucke; der Bombeninhalt bildete eine klare Lösung. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade wurde diese alkalisch gemacht, wobei der Geruch nach Ammoniak deutlich bemerkbar war.

Das Dihydrodicyancollidin erfährt durch Salzsäure jedenfalls eine analoge Zersetzung wie der Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester,[1]) die bei diesem im Sinne folgender Gleichung verläuft:

$$C_{14}H_{21}NO_4 + 3\,H_2O + 3\,HCl = \\ = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5Cl + 3\,C_3H_6O + C_2H_4O + NH_4Cl.$$

Entsprechend kann man hier zum leichteren Verständnis annehmen, daß aus dem Dihydrodicyancollidin zunächst durch Aufnahme dreier Moleküle Wasser seine Komponenten zurückgebildet werden, von denen Aldehydammoniak weiterhin Acetaldehyd und Ammoniak bezw. NH_4Cl liefert, während ein Molekül Cyanaceton durch Salzsäure in Aceton, Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird:

$$C_{10}H_{11}N_3 + 3\,H_2O = 2\,CH_3.CO.CH_2.CN + NH_3 + CH_3C\begin{matrix}\diagup\,H\\ \diagdown\,O\end{matrix};$$

$$CH_3.CO.CH_2CN + 2\,H_2O = CH_3.CO.CH_3 + CO_2 + NH_3.$$

In der Tat läßt sich in der Mutterlauge Aceton durch die Jodoformreaktion nachweisen.

Am Schlusse seiner Abhandlung über die Synthese pyridinartiger Verbindungen läßt sich Hantzsch[2]) über die den echten und den dihydrierten Pyridinen zugrunde liegenden Atomkomplexe folgendermaßen aus:

„Beide Atomkomplexe (C_5NH_2) und (C_5N) stehen trotz ihres genetischen Zusammenhanges in einem Gegensatze, wie er schärfer kaum gedacht werden kann, und der um so merkwürdiger und um so interessanter ist, als die große Differenz ihres chemischen Verhaltens allein durch eine

[1]) Ann. Ch. 215, 13.
[2]) Ann. Ch. 215, 78.

Differenz zweier Wasserstoffatome in ihrer chemischen Zusammensetzung bedingt ist. Die Hydroverbindungen zeigen bei einer außerordentlichen Labilität der Moleküle ein ganz abnormes chemisches Verhalten. Ganz im Gegenteil sind die entsprechenden um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Verbindungen in jeder Beziehung normale Pyridinderivate mit der denselben eigentümlichen Stabilität des Atomkomplexes (C_5N)." Und wie Hantzsch den Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester zunächst in den Collidindicarbonsäurediäthylester überführte und von diesem aus schließlich zum Collidin gelangte, so ist auch für den Abbau des Dihydrodicyancollidins, event. für die Verseifung der Cyangruppen, seine Oxydation zu Dicyancollidin unbedingtes Erfordernis.

Dicyancollidin.

Die Oxydation des Dihydrotrimethyldicyanpyridins führt man am besten in verdünnter Essigsäure mit Natriumnitrit aus.

Dihydrodicyancollidin wird in etwa 50%iger Essigsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst; zu dieser Lösung bringt man so lange in kleinen Portionen festes Natriumnitrit, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Neutralisieren mit Natronlauge eine weiße Fällung gibt, die in verdünnter Salzsäure klar löslich ist. Man fällt dann mit konzentriertem Ammoniak, wobei sich das Dicyancollidin in farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen ausscheidet. Aus heißem Wasser umkrystallisiert schmelzen dieselben bei 111°.

Analyse.

0,1192 g Substanz gaben 25,0 ccm N bei 15° und 752 mm.

$C_{10}H_9N_3 = 171$

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	70,17	5,27	24,56
Gefunden:	—	—	24,60

Das Dicyancollidin ist ausgezeichnet durch seine leichte Löslichkeit in den üblichen organischen Solventien. Es löst sich spielend in Aceton und Eisessig, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Chloroform und Äther.

Salze des Dicyancollidins.

Das Dichromat entsteht, wenn man die schwefelsaure Lösung des Dicyancollidins mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumdichromat versetzt und das Gemisch sich selbst überläßt. Das Dicyancollidindichromat krystallisiert in gelben prismatischen Blättchen, ist aber wenig beständig und dissoziert schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung.

Das Pikrat bildet sich in Eisessiglösung und scheidet sich nach einigem Stehen in charakteristischen gelben Täfelchen aus, von denen die besonders gut ausgebildeten Individuen meist eine zur Längsachse parallele Streifung aufweisen. Das pikrinsaure Dicyancollidin schmilzt, aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 130°.

Ein Jodmethylat bildet das Dicyancollidin nicht.

Löst man das Dicyancollidin in Methylalkohol und erhitzt es mit der berechneten Menge Jodmethyl während vier Stunden im Einschlußrohre bei Wasserbadtemperatur, so bildet der Röhreninhalt eine durch ausgeschiedenes Jod etwas dunkel gefärbte Lösung, die, auf dem Wasserbade eingeengt und zur Entfernung des Jods mit einer Lösung von Natriumthiosulfat geschüttelt, einen gelblichen Rückstand hinterläßt. Aus Äther umkrystallisiert schmilzt dieser bei 111°, ist also unverändertes Dicyancollidin. Auch wenn man das Dicyancollidin direkt in überschüssigem Jodmethyl löst, erhält man das Ausgangsmaterial wieder zurück.

Versuch zur Verseifung der Cyangruppen.

Durch Untersuchungen verschiedener Forscher ist erwiesen, daß in der aromatischen Reihe häufig Reaktionen

verzögert werden oder auch ganz versagen, wenn o-ständig zu der zu verändernden Gruppe sich aliphatische, aromatische oder irgendwie andere Radikale befinden; dahingegen verlaufen die Reaktionen glatt und ohne Schwierigkeit, wenn die o-Stellungen durch H-Atome besetzt sind. Bekanntlich läßt sich Benzoësäure in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas sehr leicht in ihren Äthylester überführen; V. Meyer[1]) zeigte jedoch, daß die Esterbildung völlig ausbleibt für alle Benzolmonocarbonsäuren, denen die allgemeine Formel zukommt. Ähnliche Untersuchungen liegen von A. W. v. Hofmann[2]) vor, der sich vergebens bemühte, aus Tetra- und Pentamethylbenzonitril die entsprechenden Säuren nach den üblichen Methoden zu gewinnen.

Anknüpfend an die Arbeiten A. W. v. Hofmanns zeigten dann Küster und Stallberg[3]) in ihrer Abhandlung: „Über einige Derivate des Mesitylens und die Verseifbarkeit aromatischer Säurenitrile", daß selbst bei den trimethylierten Benzonitrilen auf keine Weise eine Verseifung erreicht werden kann. Diese Beobachtungen sind später von Hantzsch und Lucas[4]) vollkommen bestätigt worden. Daß auch Halogene einen ähnlichen hemmenden Einfluß ausüben, geht aus den Untersuchungen von Claus und Wallbaum[5]) hervor. Bei dem Versuche, die von ihnen dargestellten tetrahalogenisierten Benzonitrile in die zugehörigen Säuren überzuführen, stießen sie auf die gleichen Schwierigkeiten wie die oben genannten Forscher.

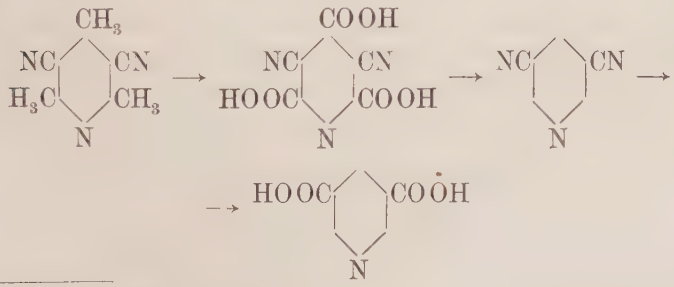
---

[1]) B 28, 1287, 29, 834.
[2]) B. 18, 1825, 17, 1915.
[3]) Ann. Ch. 278, 209.
[4]) B. 28, 748.
[5]) J. pr. Ch. 56, 52.

Nach diesen Erfahrungen war auch für das Dicyancollidin ein ähnliches Verhalten zu erwarten. In der Tat sind hier die gewöhnlichen Verseifungsmittel vollkommen wirkungslos. Alkoholische Kalilauge und konzentrierte Salzsäure lassen das Dicyancollidin selbst im Einschlußrohre gänzlich unverändert; auch das von Posner[1]) angegebene Verfahren, den in Eisessig gelösten Körper nach der Sättigung mit Salzsäuregas längere Zeit im Einschlußrohre auf hohe Temperaturen zu erhitzen, führt zu einem negativen Resultate. Schließlich versagt hier auch die oft mit Vorteil angewendete Methode, den Körper in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu behandeln, um auf diese Weise die CN-Gruppe zunächst in eine $CONH_2$-Gruppe und diese dann mit salpetriger Säure in die Carboxylgruppe überzuführen.

Abbau des Dicyancollidins.

Für das Dicyancollidin bietet sich indessen noch ein Weg, der schließlich die Verseifung der CN-Gruppen ermöglicht. Die oben mitgeteilten Erfahrungen legen nämlich den Gedanken nahe, die o-ständig zu den CN-Gruppen stehenden Methylgruppen durch Wasserstoff zu ersetzen und damit ihren hemmenden Einfluß auf die Verseifbarkeit zu beseitigen. Das läßt sich aber durch Oxydation leicht erreichen. Der daraus sich ergebende Weg des Abbaus sei zunächst schematisch angedeutet:



[1]) Synth. Meth. d. org. Ch.

Dieser Abbau würde auch gleichzeitig einen experimentellen Beweis für die Konstitution des Endproduktes $C_{10}H_{11}N_3$ in sich tragen: denn wenn die Cyangruppen sich tatsächlich in β-Stellung befinden, so müßte nach der eben skizzierten Abbaumethode schließlich eine β,β'-Pyridindicarbonsäure entstehen: diese ist jedoch längst bekannt.

Die Existenz der aus dem Dicyancollidin zunächst entstehenden Dicyanpyridintricarbonsäure ist in Analogie zu ähnlichen schon bekannten Säuren zwar anzunehmen: allein es ist von vornherein wahrscheinlich, daß sie wegen der Überladung mit negativen Radikalen nur wenig beständig ist und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in β,β'-Dicyanpyridin übergehen würde. Daß die α-Carbonsäuren des Pyridins besonders leicht Kohlensäure abspalten, ist längst bekannt: z. B. zeigte Hantzsch, daß die Picolinsäure von ihren Isomeren weitaus am leichtesten in Pyridin und CO_2 zerfällt.[1] Indessen war hier auch für das γ-Carboxyl ein gleiches Verhalten zu erwarten, da es vermutlich durch die Nachbarschaft der beiden Cyangruppen einen ähnlichen labilen Charakter erhalten würde, wie er den α-Carboxylen von Haus aus eigen ist.

Diese Annahme war um so mehr berechtigt, als ein ganz analoger Fall in der Literatur verzeichnet ist, und zwar die Gewinnung des Dibrompyridins aus dem Dibromcollidin. Pfeiffer[2] gelangte nämlich durch Oxydation des Dibromcollidins mit $KMnO_4$ zur Dibrompyridintricarbonsäure, die beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung dreier Moleküle CO_2 glatt in Dibrompyridin überging.

Die Oxydation des Dicyancollidins wurde anfangs in der Weise ausgeführt, daß die der Gleichung:

$$C_5N\begin{matrix}(CH_3)_3\\(CN)_2\end{matrix} + 6\,KMnO_4 = C_5N\begin{matrix}(COOK)_3\\(CN)_2\end{matrix} + \\ + 3\,KOH + 6\,MnO_2 + 3\,H_2O$$

[1] B. 18, 1746.
[2] B. 20, 1347.

entsprechende Menge $KMnO_4$ direkt in die verdünnte Lösung eingetragen wird, wie sie bei der Darstellung des Dicyancollidins aus der Dihydroverbindung in 50%iger Essigsäure entsteht. So bequem es anfangs erscheinen mag, die Oxydation in dieser Weise vorzunehmen, so gestaltet sich doch die Gewinnung und Reinigung der Dicyanpyridintricarbonsäure wegen der großen Menge anorganischer Beimengungen schwierig und unvorteilhaft. Aus diesem Grunde ist es ratsam, das Dicyancollidin zunächst zu isolieren. Die Base wird in etwa 0,5—1,0 l Wasser suspendiert und allmählich mit der berechneten Menge $KMnO_4$ versetzt. Die Oxydation erfolgt anfangs ziemlich schnell; allein gegen Ende wird die Reaktion so träge, daß selbst nach tagelangem Kochen auf dem Wasserbade die Flüssigkeit noch nicht vollkommen entfärbt ist. Zur Entfernung des überschüssigen Permanganates fügt man etwas Alkohol hinzu und filtriert heiß vom Braunstein ab. Diesen kocht man zweckmäßig nochmals mit Wasser aus, da er beträchtliche Mengen des Kalisalzes zurückhält. Die vereinigten Filtrate werden stark eingedampft und mit konzentrierter Salpetersäure eben bis zur sauren Reaktion versetzt. Aus dieser Lösung läßt sich selbst durch Einengen auf ein geringes Volumen ein Kalisalz nicht isolieren. Durch Zusatz von Alkohol wird zwar ein schönes, weißes Salz gefällt; allein dieses ist so hygroskopisch, daß es schon beim Abfiltrieren sofort auf dem Filter zerfließt. Aus diesem Grunde kann es weder auf Ton getrocknet werden, noch ist ein Versuch, seine Krystallform unter dem Mikroskop zu ermitteln, von Erfolg begleitet. Zweckmäßig versetzt man daher die schwach salpetersaure Lösung des Kalisalzes mit Bleiacetat, wodurch das Bleisalz der Tricarbonsäure als ein weißes krystallinisches Pulver niederfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut ausgewaschen und in wässeriger Suspension durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Konzentriert man nun das Filtrat stark auf dem Wasserbade, so scheidet sich die

freie Säure als schneeweißes Krystallmehl aus. Beim langsamen Erkalten erhält man sie in dünnen Blättchen, die durch einen starken Oberflächenglanz ausgezeichnet sind.

Bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde auf eine Analyse verzichtet. Daß jedoch tatsächlich eine Tricarbonsäure vorliegt, folgt aus der weiter unten angeführten Analyse des Platinsalzes des Dicyanpyridins.

Die freie Dicyanpyridintricarbonsäure scheint schon bei 100° unter Abgabe von CO_2 allmählich in β,β'-Dicyanpyridin überzugehen; wenigstens erhält man, wenn man die wässerige Lösung der freien Säure eingedampft hat, bei weiterem Trocknen auf dem Wasserbade ein gelbliches Pulver, das sich nicht in Natronlauge, wohl aber schon in verdünnter Schwefelsäure löst, was auf das oben angedeutete Verhalten der Tricarbonsäure beim Erhitzen schließen läßt. Schnell und glatt erhält man das Dicyanpyridin, wenn man die freie Tricarbonsäure kurze Zeit im Ölbade auf etwa 180° erhitzt. Die salzsaure Lösung der Base gibt mit $PtCl_4$ die Fällung eines Platinsalzes.

Analyse.

0,2285 g Substanz gaben 0,0664 g Pt.

$(C_7H_3N_3)_2H_2PtCl_6$

	Pt %
Berechnet:	29,23
Gefunden:	29,08

Erhitzt man das Dicyanpyridin mit starker Kalilauge am Steigrohre, so setzt fast augenblicklich eine beträchtliche Entwicklung von Ammoniak ein, wie man sich durch Zusatz von Neßlers Reagens leicht vergewissern kann.

Erhitzt man weiter bis zur vollständigen Abgabe von Ammoniak und neutralisiert mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt eine weiße Substanz, die, abfiltriert und mit Wasser

gewaschen, alle Reaktionen zeigt, die Weber[1]) für die β,β'-Pyridindicarbonsäure angibt. Die Substanz bleibt beim Erhitzen in der Kapillare bei 280° noch vollkommen unverändert und gibt mit Eisenvitriol keine Färbung, während bekanntlich für alle α-Carbonsäuren des Pyridins die auf Zusatz von Eisenvitriol entstehende blutrote Färbung charakteristisch ist. Eine Stickstoffbestimmung verunglückte, und für eine weitere Analyse reichte leider das vorhandene Material nicht aus. Daß aber tatsächlich die erwartete β,β'-Pyridindicarbonsäure vorliegt, geht aus den qualitativen Nachweisen zur Genüge hervor.

Diacetonitril und Hexamethylentetramin.

Entsprechend der Kondensation von Diacetonitril mit Aldehydammoniak kann man erwarten, daß auch Hexamethylentetramin mit Diacetonitril analog reagiere, zumal Grieß und Horton[2]) durch Kondensation von Hexamethylentetramin mit Acetessigester den Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester dargestellt haben.

Diacetonitril wird unter gelindem Erwärmen in 50%iger Essigsäure gelöst, mit einer wässerigen Lösung von Hexamethylentetramin versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und unter Zusatz etwa des halben Volumens mäßig konzentrierter Salzsäure so lange im Sieden erhalten, bis die anfangs gelbe Farbe der Lösung in Hellrot umgeschlagen ist. Nach dem Erkalten versetzt man vorsichtig so lange mit Wasser, bis sich ein Niederschlag ausscheidet. Hat man den Körper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, so stellt er dieselben Krystalle vor wie das Kondensationsprodukt aus Diacetonitril und Formaldehyd. Sie schmelzen bei 222° und erweisen sich durch eine Stickstoffbestimmung als chemisch rein.

[1]) Ann. Ch. 241, 12.
[2]) B. 21, 2740.

Analyse.

0,1102 g Substanz gaben 24,7 ccm N bei 18° und 755 mm.

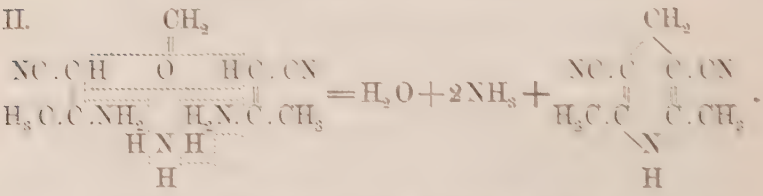
$C_9H_9N_3$ = 159

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	67,92	5,66	26,10
Gefunden:	—	—	26,12

Den Verlauf der Reaktion kann man in zwei Phasen folgendermaßen annehmen:

I. $C_6H_{12}N_4 + 6\,H_2O = 6\,CH_2O + 4\,NH_3$;

II.



Hexamethylentetramin wird zunächst durch die Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in seine Komponenten gespalten, die dann mit zwei Molekülen Diacetonitril in analoger Weise wie Aldehydammoniak zusammentreten.

Die Anwendung des Hexamethylentetramins hat gegenüber der Kondensation des Diacetonitrils mit Formaldehyd den Vorzug, daß dieser hierbei in konzentrierter Form in Reaktion treten kann, wodurch die Ausbeute beträchtlich erhöht wird.

Zweiter Teil.

Benzoacetodinitril und Aldehyde.

Obwohl das Benzoacetodinitril, $\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix}$, zum Diacetonitril chemisch in allernächster Beziehung steht, weicht sein Verhalten doch in vieler Hinsicht von dem des Diacetonitrils bedeutend ab, wie aus den Untersuchungen von Holzwart,[1] Burns[2] und E. v. Meyer[3] hervorgeht.

Das Benzoacetodinitril hat gegenüber dem Diacetonitril entschieden eine größere Beständigkeit, ist jedoch gegen verdünnte Mineralsäuren sehr empfindlich, die es gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ CH_2.CN \end{matrix} + NH_3$$

in Cyanacetophenon überführen.[4] Diesem Umstande ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, daß man aus Benzoacetodinitril und Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen nicht zu einem analogen Kondensationsprodukte gelangt wie beim Diacetonitril. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man auch hier annimmt, daß durch die Gegenwart der Säuren im Sinne obiger Gleichung zunächst Cyanacetophenon gebildet wird. Dann ist aber ohne weiteres klar, daß

[1] J. pr. Ch. 39, 242.
[2] J. pr. Ch. 47, 105.
[3] J. pr. Ch. 52, 105.
[4] J. pr. Ch. 42, 267.

ein Ringschluß zu einem Dihydropyridinderivat nicht erfolgen kann. Um demgemäß die für die Ringschließung notwendigen Imidogruppen nicht zu verlieren, ist es unerläßliche Bedingung, in absolut wasserfreier Lösung zu arbeiten, wie auch sich eines wasserfreien Kondensationsmittels zu bedienen. Unter Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es leicht, auch mit Benzoacetodinitril analoge Kondensationsprodukte wie mit Diacetonitril zu erzielen.

Benzoacetodinitril und Benzaldehyd.

5,7 g Benzoacetodinitril werden unter Erwärmen in wasserfreiem, über Kupfersulfat getrocknetem Alkohol gelöst. Nachdem diese Lösung mit 2,2 g Benzaldehyd versetzt worden ist, wird unter Kühlung durch Chlorcalcium getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit; bald darauf scheidet sich ein starker gelblich-weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser (zur Entfernung des gebildeten Chlorammons) krystallisiert man den Rückstand tunlichst aus einer Mischung gleicher Teile Chloroform und Methylalkohol um. Auf diese Weise erhält man schwach gelb gefärbte, schön irisierende rhombische Täfelchen, die bei 267—268° schmelzen.

Analyse.

1. 0,2126 g Substanz lieferten 0,6485 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.
1. 0,1595 g Substanz gaben 16,0 ccm N bei 16° und 752 mm.

$C_{25}H_{17}N_3 = 359$

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	83,57	4,74	11,70
Gefunden:	83,20	4,97	11,73

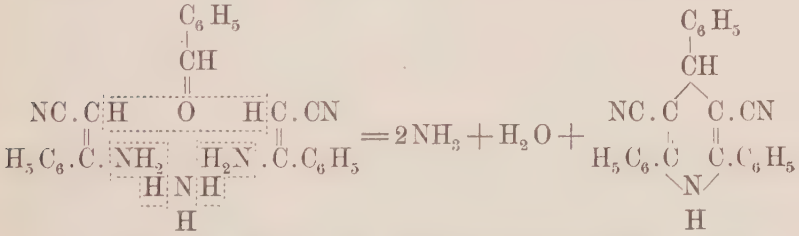
Während sowohl Pyridin als auch überschüssiger siedender Eisessig den Körper lösen, ist er in den meisten

organischen Solventien äußerst schwer löslich. — Nach der Analyse liegt ein $\alpha,\alpha'\gamma$-Triphenyl-β,β'-dicyandihydropyridin vor; die Reaktion dürfte mithin nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$C_6H_5.CHO + 2\,C_9H_6N_2 = NH_3 + H_2O + C_{25}H_{17}N_3.$$

Benzoacetodinitril und Hydrobenzamid.

Da bekanntlich Schiff und Piluti[1]) durch Kondensation von Acetessigester mit Benzaldehyd und alkoholischem Ammoniak zum Dihydrophenyllutidindicarbonsäurediäthylester gelangt waren, so gewährte es ein erklärliches Interesse, zu erfahren, ob auch Benzoacetodinitril sich in analoger Weise mit den beiden erwähnten Komponenten kondensieren lasse. Dabei müßte hier wieder das $\alpha,\alpha'\gamma$-Triphenyl-β,β'-dicyandihydropyridin gebildet werden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Versucht man nun, eine alkoholische Lösung von Benzoacetodinitril, Benzaldehyd und Ammoniak am Rückflußkühler längere Zeit zu erhitzen, so tritt eine Reaktion überhaupt nicht ein. Es empfiehlt sich daher, auch hier zunächst aus Benzaldehyd und Ammoniak ein Kondensationsprodukt, das Hydrobenzamid, darzustellen, das bekanntlich durch verdünnte Säuren schon in der Kälte in seine Komponenten gespalten wird. In diesem Falle verläuft die Kondensation mit Benzoacetodinitril äußerst glatt.

[1]) B. 16, 1608.

Benzoacetodinitril wird in etwa 90 %igem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Hydrobenzamid zusammengebracht; wird alsdann das Reaktionsgemisch unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so scheidet sich aus der trübe gewordenen Flüssigkeit bald das Kondensationsprodukt in den charakteristischen rhombischen Täfelchen aus, die nahezu chemisch rein sind. Für die Analyse wird die Verbindung nochmals aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert.

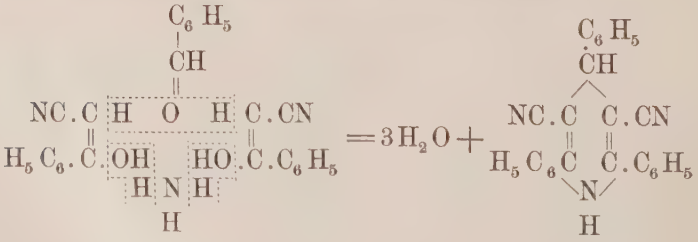
Analyse.

1. 0,1700 g Substanz ergaben 0,5202 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
2. 0,1526 g Substanz lieferten 15,7 ccm N bei 21 ° und 755 mm.

$C_{25}H_{17}N_3 = 359$

	C %	H %	N %
Berechnet:	83,57	4,74	11,70
Gefunden:	83,45	4,91	11,86

Es sei noch erwähnt, daß selbst bei einer 50 %igen alkoholischen Lösung dasselbe Kondensationsprodukt entsteht. Dieses Verhalten findet wohl unschwer seine Erklärung darin, daß sich der gleiche Körper auch aus primär entstandenem Cyanacetophenon und Hydrobenzamid bilden kann, was folgende Gleichung veranschaulicht:



Verhalten des Triphenyldicyandihydropyridins gegen Säuren und Alkalien.

Gleich dem Dihydrodicyancollidin wird das Triphenyldicyandihydropyridin von konzentrierter Kalilauge in der Wärme sehr leicht unter Entwicklung von Ammoniak und unter Aufspaltung des Pyridinringes zersetzt. Gegen Salzsäure ist es jedoch bei weitem beständiger als das Dihydrodicyancollidin, wie folgende Versuche lehren.

Wird das Triphenyldihydrodicyanpyridin während sechs Stunden im Einschlußrohre auf 130° erhitzt, so scheint die Substanz vollkommen unverändert zu sein. In der Tat stellt der Röhreninhalt zum größten Teile nicht umgesetztes Material dar; nur ein ganz geringer Betrag hat eine tiefer gehende Zersetzung erfahren, was man leicht nachweisen kann, wenn man das Filtrat des Röhreninhaltes mit Natronlauge übersättigt und kurze Zeit am Steigrohre erhitzt: dann läßt sich mit Neßlers Reagens die Gegenwart von Ammoniak leicht feststellen.

Ganz anders gestaltet sich das Ergebnis, sobald man den Dihydrokörper acht Stunden lang im Bombenrohre mit konzentrierter Salzsäure auf 165° erhitzt. Dann stellt der Röhreninhalt eine klare Lösung vor; zu einem geringen Prozentsatze ist allerdings bereits Verkohlung eingetreten. Die Flüssigkeit riecht stark nach Acetophenon; mithin ist nunmehr die Substanz vollkommen zersetzt worden. Auch in diesem Falle darf man wohl, wie bei der Spaltung des Dihydrodicyancollidins, annehmen, daß durch Aufnahme dreier Moleküle Wasser zunächst aus dem Kondensationsprodukte seine Komponenten zurückgebildet werden, von denen das Cyanacetophenon weiterhin in Acetophenon, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt:

$$C_{25}H_{17}N_3 + 7\,H_2O + 3\,HCl =$$
$$= 2\,CO_2 + 3\,NH_4Cl + C_6H_5\,CHO + 2\,C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_3$$

Wählt man eine zwischen beiden Grenzen liegende Temperatur, indem man im Rohre auf 150° erhitzt, so zeigt sich kaum eine Änderung gegen den ersten Versuch. Ammoniak läßt sich freilich deutlich nachweisen, ebenso riecht der Röhreninhalt, wenn auch nur ganz schwach, nach Acetophenon; der größte Teil der Substanz ist jedoch bei dieser Versuchsanordnung wiederum unverändert geblieben.

Oxydation des Triphenyldihydrodicyanpyridins.

Der Körper wird mit etwa der fünffachen Menge Alkohol überschichtet; leitet man in das Gemisch salpetrige Säure ein, so erfolgt die Reaktion außerordentlich träge, so daß man die Oxydation rätlich in Eisessiglösung mit Natriumnitrit durchführt.

Triphenyldihydrodicyanpyridin wird in Eisessig heiß gelöst und so lange mit festem Natriumnitrit versetzt, bis eine festgewordene Probe der Lösung unter dem Mikroskope nur noch die für das Oxydationsprodukt charakteristischen schneeweißen Nadeln zeigt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in weißen Flocken ab. Man filtriert, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus Eisessig um. Schmelzpunkt: 237—238°.

Analyse.

0,1114 g Substanz gaben 0,3438 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

$C_{25}H_{15}N_3 = 357$

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	84,03	4,20	11,77
Gefunden:	84,17	4,35	—

In Pyridin, Benzol, Chloroform und Aceton löst sich das Produkt leicht, schwer in Alkohol. Unlöslich ist es in Äther. Eisessig nimmt das Triphenyldicyanpyridin zwar

bedeutend leichter auf als das hydrierte Produkt; jedoch ist sein basischer Charakter durch die drei Phenylgruppen so erheblich geschwächt, daß selbst ein Pikrat nicht erhalten werden konnte.

Benzoacetodinitril und o-Nitrobenzaldehyd.

Zwei Moleküle Benzoacetodinitril und ein Molekül o-Nitrobenzaldehyd werden in absolutem Alkohol gelöst; die Lösung wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Die Flüssigkeit trübt sich allmählich und erstarrt bald zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wird nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser vorteilhaft aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert; man erhält so schöne, lebhaft gelb gefärbte, rechteckige Täfelchen, die unter Rotfärbung bei 257--258° schmelzen. Nach der Analyse hat sich der Körper gemäß der Gleichung:

$$2C_9H_8N_2 + NO_2 . C_6H_4 . CHO = H_2O + NH_3 + C_{25}H_{16}N_4O_2$$

gebildet und wäre als α,α'-Diphenyl-β,β'-dicyan-γ-o-nitrophenyldihydropyridin zu bezeichnen.

Analyse.

1. 0,1655 g Substanz gaben 0,4492 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.
2. 0,0812 g Substanz gaben 10,05 ccm N bei 21° und 755 mm.

$C_{25}H_{16}N_4O_2 = 404$

	C %	H %	N %	O %
Berechnet:	74,26	3,96	13,86	7,92
Gefunden:	74,02	4,25	13,97	—

Der Körper ist löslich in Eisessig und sehr viel Alkohol, leicht in Aceton und einem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol. Er hat die interessante Eigenschaft, am Lichte immer mehr nachzudunkeln, im Dunkeln aber seine ursprüngliche hellgelbe Färbung wieder anzunehmen.

Beim Versuche, ein Acetylderivat zu gewinnen, schied sich der ursprüngliche Körper in schön krystallisierter Form aus, weshalb auch oben für die Reinigung des Rückstandes Essigsäureanhydrid empfohlen wurde.

Benzoacetodinitril und Hexamethylentetramin.

Benzoacetodinitril wird in Alkohol gelöst, mit einer heiß gesättigten, wässerigen Lösung von Hexamethylentetramin versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wird so lange konzentrierte Salzsäure in kleineren Portionen zugefügt, bis sich eine bleibende Trübung bemerkbar macht. Hat sich die Trübung bei fortgesetztem Erhitzen zu einem Niederschlage verdichtet, so läßt man erkalten. Zweckmäßig reinigt man den Körper, indem man ihn in wenig Pyridin löst, mit Wasser wieder fällt, dann aus Eisessig krystallisiert und diese Operation mehreremale wiederholt. Schließlich wird er durch Krystallisation aus Alkohol in gelblichen Nadeln gewonnen, die bei 227—228° schmelzen und das erwartete α,α'-Diphenyl-β,β'-dicyandihydropyridin vorstellen.

Analyse.

0,0959 g Substanz lieferten 12,0 ccm N bei 15° und 762 mm

$C_{19}H_{13}N_3 = 283$

	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	80,94	4,22	14,84
Gefunden:	—	—	14,87

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß dieser nach der Gleichung:

$$CH_2O + 2C_9H_8N_2 = H_2O + NH_3 + C_{19}H_{13}N_3$$

entstehende Körper gar nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße gebildet wird, sobald man mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Hexamethylentetramin arbeitet. Vielmehr entsteht dann ein Kondensationsprodukt,

das als ein 1,5-Diketon angesprochen werden kann. Wahrscheinlich hat man es hier mit einem ähnlichen Vorgange zu tun, wie ihn Hantzsch bei der Einwirkung von Acetessigester auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Methylamin beobachtet hat, und wie dieser Weg dann von Knoevenagel in umfassender Weise zur Gewinnung von 1,5-Diketonen benutzt worden ist. Knoevenagel[1]) zeigte nämlich, daß in allen diesen Fällen die primären Amine gar nicht in Reaktion treten, sondern lediglich die Rolle einer Kontaktsubstanz spielen, und daß schon ganz geringe Mengen eines primären Amins die Kondensation von Aldehyden mit Verbindungen vom Typus des Acetessigesters veranlassen gemäß dem allgemeinen Schema:

$$\begin{matrix} R.CO.CH\,H.COOR_2 \\ R_1.CH\,O \\ R.CO.CH\,H.COOR_2 \end{matrix} = H_2O + R_1CH\begin{matrix} COR \\ CH.COOR_2 \\ CH.COOR_2 \\ COR \end{matrix}$$

In Analogie hierzu kann man im vorliegenden Falle die Bildung eines 1,5-Diketons folgendermaßen erklären:

Hartung[2]) zeigte, daß Hexamethylentetramin durchaus nicht quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O = 6CH_2O + 4NH_3$$

zerfällt, sondern daß hierbei auch eine erhebliche Menge Methylamin gebildet wird. Aus Benzoacetodinitril entsteht zunächst Cyanacetophenon, während in zweiter Linie das naszierende Methylamin die Kondensation von Formaldehyd mit Cyanacetophenon nach folgender Gleichung veranlaßt:

$$\begin{matrix} CN & C_6H_5 \\ H\,CH-C=O \\ CH_2\,O \\ H\,CH-C=O \\ CN & C_6H_5 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CN & C_6H_5 \\ C-CO \\ CH_2 \\ C-CO \\ CN & C_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Ann. Ch. 281, 29.

[2]) J. pr. Ch. 46, 16.

Dieser Körper wäre als Methylendicyanacetophenon zu bezeichnen. Für die Analyse wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; er schmilzt dann bei 182°.

Analyse.

0,1459 g Substanz gaben 11,5 ccm N bei 18° und 757 mm.

$C_{19}H_{14}N_2O_2 = 302$

	C	H	N	O
	%	%	%	%
Berechnet:	75,49	4,64	9,27	10,60
Gefunden:	—	—	9,21	—

Benzoacetodinitril und Paraldehyd.

In eine absolut-alkoholische Lösung von Benzoacetodinitril, die mit etwas mehr als der berechneten Menge Paraldehyd versetzt ist, wird gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der sich ausscheidende Niederschlag wird auf die nämliche Art gereinigt, wie es oben für das Diphenyldicyandihydropyridin beschrieben worden ist, und zum Schlusse aus wässerigem Aceton umkrystallisiert. Das Produkt schmilzt bei 266—267°; es ist nach der Analyse in folgender Weise entstanden:

$$CH_3CHO + 2\,C_9H_6N_2 = NH_3 + H_2O + C_{20}H_{15}N_3$$

und demnach als α,α'-Diphenyl-β,β'-dicyan-γ-methyldihydropyridin zu bezeichnen.

Analyse.

0,1146 g Substanz lieferten 13,9 ccm N bei 15° und 762 mm.

$C_{20}H_{15}N_3 = 297$

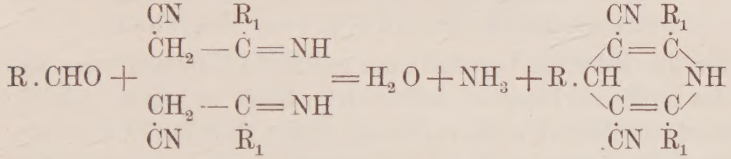
	C	H	N
	%	%	%
Berechnet:	80,81	5,05	14,14
Gefunden:	—	—	14,24

In Alkohol, Eisessig und Benzol ist der Körper schwer löslich, leicht in Aceton und Pyridin.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich Aldehydammoniak mit Benzoacetodinitril zu demselben Körper kondensiert; doch verläuft die Reaktion bei weitem nicht so glatt wie zwischen Aldehydammoniak und Diacetonitril.

Zum Schlusse seien die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Aliphatische Aldehyde kondensieren sich analog den aromatischen mit Diacetonitril zu Dihydropyridinderivaten. Ebenso lassen sich unter geeigneten Bedingungen aus Benzoacetodinitril und Aldehyden Dihydropyridinderivate gewinnen, so daß diese Reaktion allgemein durch die Gleichung wiedergegeben werden kann:



2. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind als dihydrierte Pyridine gekennzeichnet:

a) Sie geben mit Essigsäureanhydrid keine Acetylderivate;

b) Sie können durch Oxydation mit salpetriger Säure in Verbindungen übergeführt werden, die bei ausgeprägt basischem Charakter in allen ihren Eigenschaften den Typus der echten Pyridinderivate zeigen.

3. Die Kondensation von Diacetonitril mit Aldehydammoniak stellt ein vollkommenes Analogon zur Pyridinsynthese von Hantzsch dar und verläuft wie die Kondensation des Acetessigesters mit Aldehydammoniak vollkommen symmetrisch.

4. Der Abbau des Dicyancollidins zur β,β'-Pyridindicarbonsäure enthält einen experimentellen Beweis für dessen

Konstitution und gibt damit die Berechtigung, die allgemeine Gleichung für die Kondensation der Dinitrile mit Aldehyden in der Weise zu formulieren, wie es unter 1. geschehen ist.

Begonnen wurde vorliegende Arbeit im Organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden, beendet im Chemischen Institute der Kgl. Universität zu Erlangen.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren

Geh. Hofrat Prof. Dr. E. von Meyer und
Prof. Dr. R. Freiherr von Walther

für die jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und das fördernde Interesse aufrichtigen Dank zu sagen. Gleichzeitig möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. O. Fischer für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Lebenslauf.

Martin Oskar Kleinstück wurde geboren am 17. Mai 1880 als zweiter Sohn des Dr. Moritz Otto Kleinstück und seiner Gemahlin Hulda geb. Colditz zu Zwätzen bei Jena. Kleinstück ist sächsischer Staatsangehöriger und bekennt sich zur evangelisch-lutherischen Konfession. Den ersten Unterricht erhielt er in der Dorfschule seines Geburtsortes, die er nach dem frühzeitigen Tode des Vaters im Jahre 1891 mit der 6. Bürgerschule zu Dresden vertauschte, wohin seine Mutter im August desselben Jahres übergesiedelt war. Nach zwei Jahren trat er ins Annenrealgymnasium zu Dresden ein, das er im Jahre 1901 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1901 bis Michaelis 1904 war er dort an der Technischen Hochschule immatrikuliert, um neben Physik und Mathematik vorzugsweise Chemie zu studieren. Im Wintersemester 1904 bezog er die Universität Erlangen, der er während zweier Semester angehörte. In Dresden hörte er die Vorlesungen der Herren Professoren Hempel, von Meyer, Förster, Möhlau, von Walther, Lottermoser, Müller, Drude, Wolf, Bucherer, Helm, Töpler, Hallwachs, Fuhrmann, Stern und Schultze, in Erlangen die der Herren Professoren Fischer, Wiedemann, Solereder, Leser und Specht.